

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-247067

(43)Date of publication of application : 03.09.1992

(51)Int.Cl.

C07D207/335

C07D233/64

C07D271/28

C07D307/52

C07D403/06

G03C 7/42

(21)Application number : 03-012090

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.1991

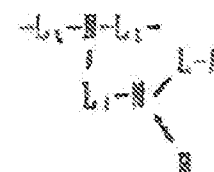
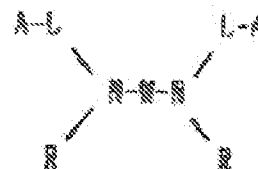
(72)Inventor : OKADA HISASHI
YAGIHARA MORIO

(54) AMINE COMPOUND HAVING HETEROCYCLIC GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new amine compound useful as a sequestering agent, especially an oxidizing agent to be used in the field of silver halide sensitive material, e.g. a bleaching agent for sensitive material.

CONSTITUTION: The compound of formula I [A is imidazolyl, thiazolyl, furyl or pyrrolyl; R is H or A-L (L is alkylene); W is $\geq 2C$ alkylene, $CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2N$ or group of formula II (L1 is $\geq 2C$ alkylene)]. The compound can be produced by hydrogenating an amine compound and an imidazole, thiazole, furyl or pyrrole having carbonyl group in a solvent such as water or alcohol in the presence of a catalyst (e.g. Pd supported on active carbon) at 0-100° C.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-247067

(43)公開日 平成4年(1992)9月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 207/335		7019-4C		
233/64	1 0 5	7252-4C		
277/28		7019-4C		
307/52		7729-4C		
403/06		8829-4C		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁) 最終頁に続く

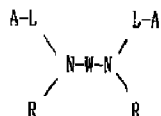
(21)出願番号	特願平3-12090	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成3年(1991)2月1日	(72)発明者	岡田 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	八木原 盛夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 内田 亘彦 (外7名)

(54)【発明の名称】 複素環基を有するアミン化合物

(57)【要約】

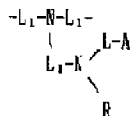
【構成】 下記一般式(1)で表される複素環基を有するアミン化合物一般式(1)

【化16】



式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基、R-は水素原子又はA-L-, Lはアルキレン基、Wは炭素数2以上のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂-又は式

【化17】



(式中L₁は炭素数2以上のアルキレン基を表わす)を表わす。

【効果】 この化合物は金属イオン遮蔽剤、特にハロゲン

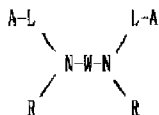
化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤として有用である。

1

【特許請求の範囲】

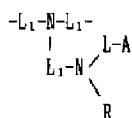
【請求項 1】 下記一般式（1）で表されるアミン化合物。一般式（1）

【化1】



式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基を表わす。R-は水素原子又はA-L-を表わす。Lはアルキレン基を表わす。Wは、炭素数2以上のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は式

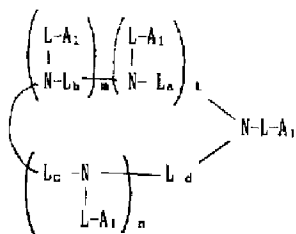
【化2】



(式中、 L_1 は炭素数 2 以上のアルキレン基を表わす)
を表わす。

【請求項 2】 下記一般式 (2) で表されるアミン化合物。一般式 (2)

【化3】



式中、 A_1 はイミダゾリル基を表わす、 L はアルキレン基を表し、 $L a$ 、 $L b$ 、 $L c$ 及び $L d$ はそれぞれ炭素数 2 以上のアルキレン基を表わす。 l 、 m 及び n はそれぞれ 0、1 又は 2 を表わす。ただし、 $l + m + n$ は 1 以上である。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、金属イオン遮蔽剤として有用であり、特にハロゲン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤の中間体として有用な新規なアミン化合物に関する。

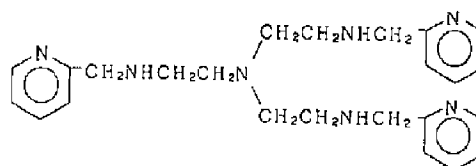
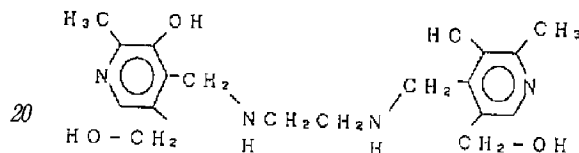
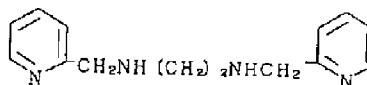
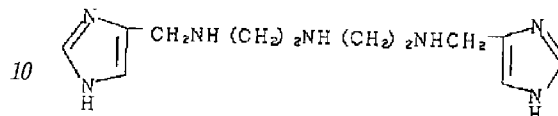
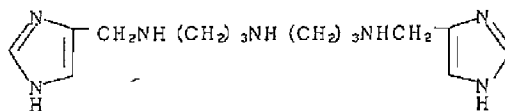
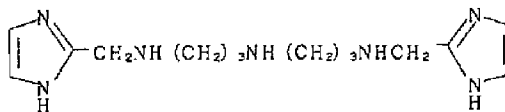
【0 0 0 2】

【従来の技術】従来、類似化合物として

【0 0 0 3】

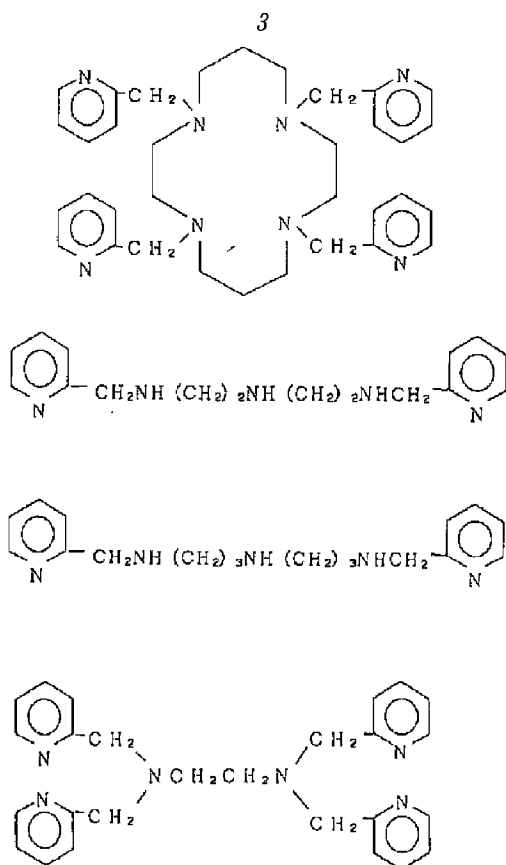
【化4】

2



【0 0 0 4】

30 【化5】



【0005】で示されるアミン化合物が知られ、金属隠蔽剤として知られているが、これらのアミン化合物の金属キレート化合物は、経時での安定性が低く、特に高い安定性が要求される酸化剤としては使用することが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属イオン遮蔽剤として有用であり、特にハロゲン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤の中間体として有用で、且つ新規なアミン化合物の提供を課題とする。

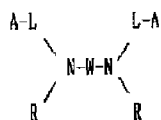
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の新規なアミン化合物は、下記一般式(1)、(2)で表される。

【0008】一般式(1)

【0009】

【化6】



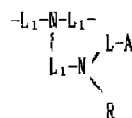
【0010】式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基を表わす。R-は水素原子又はA-L-を表わす。Lはアルキレン基を表わす。

【0011】Wは、炭素数2以上のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は式

4

【0012】

【化7】

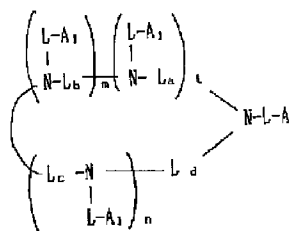


【0013】(式中、L₁は炭素数2以上のアルキレン基を表わす)を表わす。

【0014】一般式(2)

【0015】

【化8】



【0016】式中、A₁はイミダゾリル基を表わす、Lはアルキレン基を表し、L_a、L_b、L_c及びL_dはそれぞれ炭素数2以上のアルキレン基を表わす。l、m及びnはそれぞれ0、1又は2を表わす。ただし、l+m+nは1以上である。

【0017】以下、本発明のアミン化合物について詳細に説明する。

【0018】A、A₁で表されるイミダゾリル基としては、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、5-イミダゾリルなどが例示できる。

【0019】Aで表されるチアゾリル基としては2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリルなどが例示できる。又、フリル基としては2-フリル、3-フリル、4-フリル、5-フリルなどが例示できる。更にピローリル基としては、2-ピローリル、3-ピローリル、4-ピローリル、5-ピローリル等が例示できる。

【0020】A、A₁は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ニトロ基などが挙げられる。

【0021】Lで表されるアルキレン基は直鎖状、分岐状又は環状であってもよく、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン等を例示できる。Lは置換基を有していてもよく、置換基としてはAの置換基と

5

して例示したものが挙げられる。又、一般式(1)、(2)においてLで表されるアルキレン基は同じでも異なっているもよい。

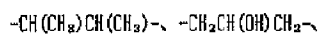
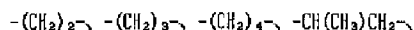
【0022】 L_1 、 L_a 、 L_b 、 L_c 、 L_d 及びWとしての、炭素数2以上のアルキレン基は直鎖状、分岐状又は環状であってもよい。 L_1 、 L_a 、 L_b 、 L_c 、 L_d 及びWは置換基を有してもよく、置換基としてはAの置換基として例示したものが挙げられる。又、一般式(1)において L_1 で表されるアルキレン基は同じでも異なっているもよい。

【0023】これらの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0024】Wの具体例として例えば以下のものが挙げられる。

【0025】

【化9】



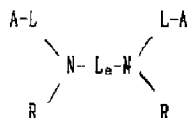
【0026】 L_1 、 L_a 、 L_b 、 L_c 、 L_d 及びWのアルキレン基として好ましいのはエチレン基又はトリメチレン基である。

【0027】一般式(1)で表される化合物は好ましくは下記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される。

【0028】一般式(1a)

【0029】

【化10】



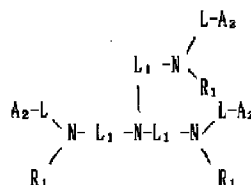
6

【0030】式中、A、L、Rは一般式(1)のそれぞれと同義である。 L_e は前述したWの炭素数2以上のアルキレン基と同義である。

【0031】一般式(1b)

【0032】

【化11】

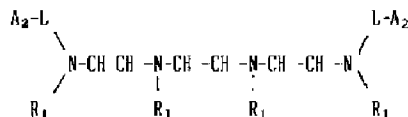


【0033】式中、L、 L_1 は一般式(1)のそれぞれと同義である。 A_2 はイミダゾリル基を表す。 R_1 は一般式(1)のRと同義であり、好ましくは水素原子である。

【0034】一般式(1c)

【0035】

【化12】



【0036】式中、Lは一般式(1)のそれと同義である。 A_2 及び R_1 は一般式(1b)のそれぞれと同義であり、 R_1 は、好ましくは水素原子である。

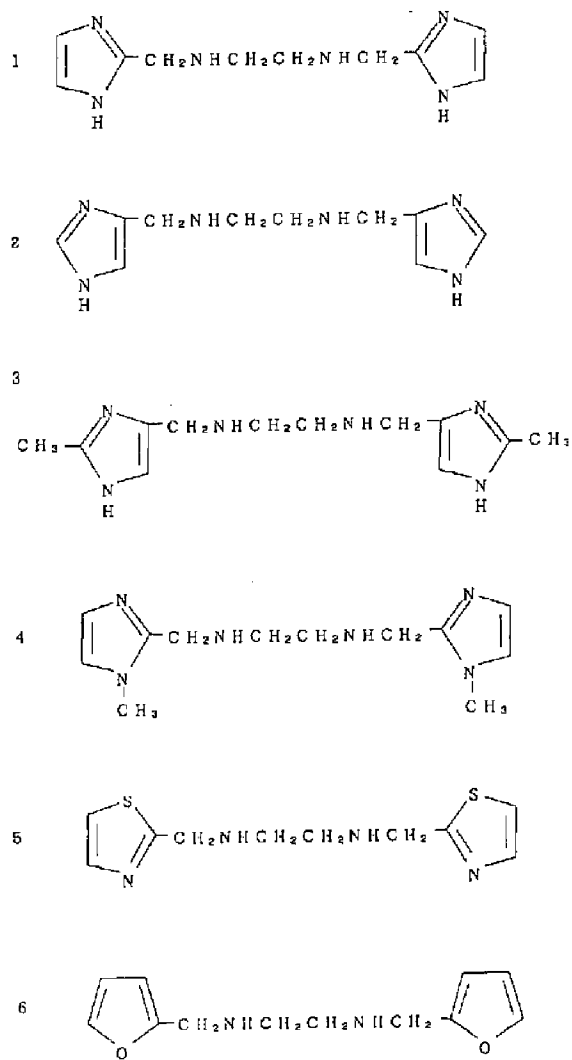
【0037】以下に、本発明の化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0038】

30 【化13】

7

8

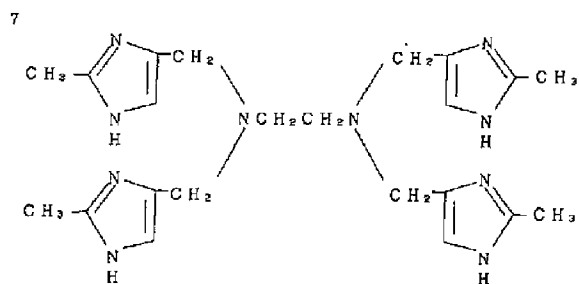


【0039】

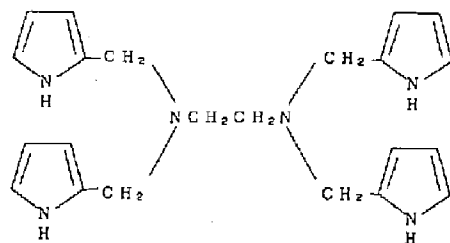
30 【化14】

9

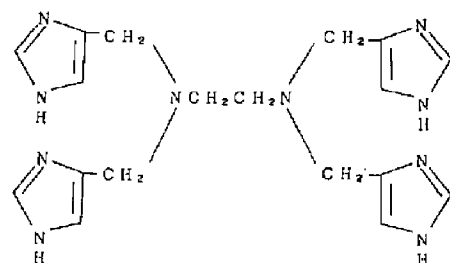
10



8



9

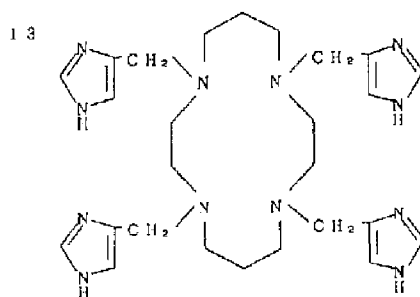
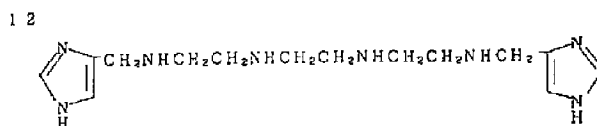
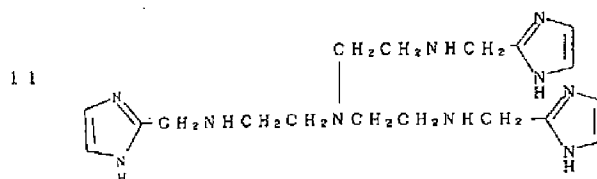
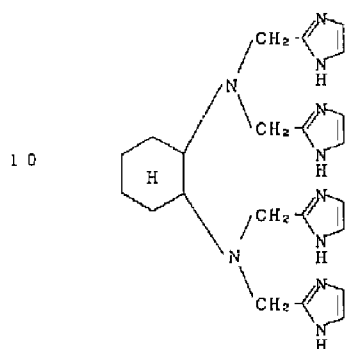


【0040】

【化15】

11

12



【0041】本発明のアミン化合物は、例えば下記に示す方法により合成できる。

【0042】即ち、カルボニル基を有するイミダゾール、チアゾール、フリル又はピロールとアミン化合物から水添反応により合成できる。本発明における上記反応は通常、溶媒中で行われる。溶媒としては反応に関与しない限り限定されないが、特に水、アルコール（メタノールなどの低級アルコール）等を用いると有利に進行する。水添反応に用いる触媒としては、活性炭担持したパラジウム、白金、コバルトの他、ラネーニッケル等を用いることができる。

【0043】又、アミノ基を有するイミダゾール、チアゾール、フリル又はピロールのアミノ基のアルキル化によっても構成できる。

【0044】アルキル化に際しては、塩基存在下で行うことが好ましく、塩基としては、アルカリ又は三級アミン（トリエチルアミン等）が挙げられ、通常アルキル化剤に対して等モル～10倍、好ましくは等モル～4倍モル使用する。反応は通常、溶媒中で行い、溶媒は反応に関与しない限り限定されないが、特に水、アルコール（メタノールなどの低級アルコール）等を用いると有利

30 に進行する。

【0045】反応は通常、0℃～100℃で行うが、好ましくは10℃～60℃で行う。

【0046】

【作用及び発明の効果】本発明の上記一般式（1）、（2）で表されるアミン化合物は、例えば金属イオン遮蔽剤として写真処理液、キレート滴定用、又は医療用の分析試薬、医薬等への使用に有用であり、この金属キレート化合物は酸化剤、特にハロゲン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤として有用である。

【0047】次に、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げる。

【0048】

【実施例1】化合物1の合成

イミダゾール-2-カルボキシアリデヒド10.0g（0.104mol）およびエチレンジアミン2.98g（0.0496mol）をエタノール100mlに溶解させ、室温にて水添した（10%Pd-C 1.0g H₂ 2atm）。触媒を濾別した後、溶媒を約半分まで減圧留去し、濃塩酸52.7gを加えた。析出した固

50

体を濾取し、水／エタノール／アセトニトリルにて再結晶することにより目的化合物1の四塩酸塩を15.6g (0.0426mol) 得た。

元素分析値 $C_{10}H_{16}N_6 \cdot 4HCl$ として、

	H	C	N	Cl
計算値 (%)	5.51	32.81	22.95	38.73
実測値 (%)	5.34	32.68	22.99	38.45

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 3.24 (s 4H)

δ 4.50 (s 4H)

δ 7.52 (s 4H)

【0051】

【実施例2】化合物2の合成

イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド19.3g (0.20mol)、およびエチレンジアミン6.0g (0.10mol) をメタノール400mlに溶解させ、実施例1と同様な方法により目的化合物2の四塩酸※

元素分析値 $C_{10}H_{16}N_6 \cdot 4HCl \cdot 2H_2O$ として、

	H	C	N	Cl
計算値 (%)	6.02	29.87	20.90	35.26
実測値 (%)	6.02	29.96	21.02	35.18

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 3.61 (s 4H)

δ 4.59 (s 4H)

δ 7.80 (s 2H)

δ 8.85 (s 2H)

【0054】

【実施例3】化合物3の合成

2-メチル-4-ホルミルイミダゾール23.1g (0.210mol) とエチレンジアミン6.0g (0.10mol) をメタノール400mlに溶解させ、

元素分析値 $C_{12}H_{20}N_6 \cdot 4HCl$ として、

	H	C	N	Cl
計算値 (%)	6.14	36.57	21.32	35.98
実測値 (%)	6.05	36.36	21.19	35.78

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 2.65 (s 6H)

δ 3.54 (s 4H)

δ 4.49 (s 4H)

δ 7.58 (s 2H)

【0057】

【実施例4】化合物4の合成

1-メチル-2-ホルミルイミダゾール22.0g (0.20mol) とエチレンジアミン5.80g (0.0967mol) をメタノール300mlに溶解

元素分析値 $C_{12}H_{20}N_6 \cdot 4HCl \cdot H_2O$ として、

	H	C	N	Cl
計算値 (%)	6.36	34.97	20.39	34.40
実測値 (%)	6.24	34.99	20.41	34.25

1H NMR (D_2O) δ ppm

*【0049】収率41%、融点255~257℃ (分解)。

*【0050】

※塩・二水和物17.1g (0.0425mol) を得た。

【0052】収率43%、融点248~249℃ (分解)。

【0053】

★せ、実施例1と同様な方法により目的化合物3の四塩酸塩14.1g (0.0355mol) を得た。

【0055】収率36%、融点244~246℃ (分解)。

【0056】

させ、実施例1と同様な方法により目的化合物4の四塩酸塩一水和物を32.3g (0.0784mol) 得た。

【0058】収率81%、融点236~237℃。

【0059】

15

δ 3.39 (s 4H)
 δ 3.94 (s 6H)
 δ 4.60 (s 4H)
 δ 7.55 (s 4H)

16

【0060】

【実施例5】化合物5の合成

チアゾール-2-カルボキシアルデヒド5.30g
 (0.0468mol)とエチレンジアミン1.30g
 (0.0216mol)をメタノール50mlに溶解さ*

*せ、実施例1と同様な方法により目的化合物5の二塩酸
 塩1.20g (3.67×10^{-3} mol)を得た。

【0061】収率17%、融点209~211℃(分
 解)。

【0062】

元素分析値 $C_{10}H_{14}N_4S_2 \cdot 2HCl$ として、

	H	C	N	S	Cl
計算値(%)	4.93	36.70	17.12	19.59	21.66
実測値(%)	4.91	36.69	16.92	19.63	21.65

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 3.65 (s 4H)
 δ 4.75 (s 4H)
 δ 7.76 (d 2H)
 δ 7.94 (d 2H)

【0063】

【実施例6】化合物6の合成

フルフラール202g (2.1mol)とエチレンジア
 ミン60.1g (1.0mol)をエタノール600ml
 1に溶解し、実施例1と同様な方法により目的化合物6※

※の二塩酸塩を96.0g (0.327mol)得た。

【0064】収率33%、融点180℃以上(分解)。

【0065】

元素分析値 $C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl$ として、

	H	C	N	Cl
計算値(%)	6.19	49.16	9.55	24.18
実測値(%)	6.05	48.92	9.48	24.17

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 3.42 (s 4H)
 δ 4.38 (s 4H)
 δ 6.51 (m 2H)
 δ 6.68 (m 2H)
 δ 7.64 (m 2H)

【0066】

【実施例7】化合物7の合成

2-メチル-4-ホルミルイミダゾール23.1g
 (0.210mol)とエチレンジアミン3.1g
 (0.050mol)をメタノール300mlに溶解★

★し、実施例2と同様な方法により目的化合物7の1/2
 水和物を20.7g (0.0465mol)得た。

【0067】収率93%、融点214~216℃(分
 解)。

【0068】

元素分析値 $C_{22}H_{32}N_{10} \cdot 1/2H_2O$ として、

	H	C	N
計算値(%)	7.47	59.30	31.43
実測値(%)	7.47	59.40	31.16

1H NMR ($D_2O + HCl$) δ ppm

δ 2.35 (s 12H)
 δ 3.14 (s 4H)
 δ 4.02 (s 8H)
 δ 7.25 (s 4H)

【0069】

【実施例8】化合物8の合成

ピロール-2-カルボキシアルデヒド50g (0.52
 506mol)、エチレンジアミン7.5g (0.125m

17

18

o 1) をメタノール500mlに溶解させ、実施例2と同様な方法により目的化合物8を8.5g (0.0226mol) 得た。

* 【0070】 収率18%、融点143~144℃。
【0071】

*

元素分析値 $C_{22}H_{28}N_6$

	H	C	N
計算値 (%)	7.50	70.18	22.32
実測値 (%)	7.57	70.40	22.15

1H NMR (CD_3OD) δ ppm

δ 2.50 (s 4H)
 δ 3.45 (s 8H)
 δ 5.92 (m 4H)
 δ 6.00 (m 4H)
 δ 6.66 (m 4H)

【0072】

※し、実施例2と同様な方法により目的化合物9の二水和物を27.4g (0.066mol) 得た。収率66%。

【実施例9】化合物9の合成

イミダゾール-4-カルボキシアリデヒド42.3g

【0073】

(0.44mol) とエチレンジアミン6.0g (0.10mol) をメタノール (0.10mol) に溶解※

元素分析値 $C_{18}H_{24}N_{10} \cdot 2H_2O$ として、

	H	C	N
計算値 (%)	6.78	51.91	33.63
実測値 (%)	6.74	51.93	33.56

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 2.50 (s 4H)
 δ 3.57 (s 8H)
 δ 6.91 (s 4H)
 δ 7.68 (s 4H)

【0074】

★0mlに溶解し、実施例1と同様な方法により目的化合物11の六塩酸塩・三水和物を15.3g (0.0232mol) 得た。

【実施例10】化合物11の合成

トリス (2-アミノエチル) アミン6.78g (0.0302mol) 得た。

【0075】 収率50%。融点107~109℃。

464mol) とイミダゾール-2-カルボキシアリデヒド14.0g (0.153mol) をメタノール10★

【0076】

元素分析値 $C_{18}H_{30}N_{10} \cdot 6HCl \cdot 3H_2O$ として、

	H	C	N	Cl
計算値 (%)	6.42	32.79	21.24	32.26
実測値 (%)	6.33	32.58	21.06	32.22

1H NMR (D_2O) δ ppm

δ 3.02 (t 6H)
 δ 3.43 (t 6H)
 δ 4.75 (s 6H)
 δ 7.60 (s 6H)

【0077】

解し、実施例1と同様な方法により目的化合物12の六塩酸塩・二水和物を23.6g (0.0421mol) 得た。

【実施例11】化合物12の合成

イミダゾール-4-カルボキシアリデヒド19.3g

【0078】 収率42%。融点200~201℃。

(0.20mol) とトリエチレントトラミン14.6g (0.0998mol) をメタノール300mlに溶

【0079】

元素分析値 $C_{14}H_{26}N_8 \cdot 6HCl \cdot 2H_2O$ として、

	H	C	N	Cl
計算値 (%)	6.47	29.96	19.97	37.90
実測値 (%)	6.31	29.78	19.86	38.11

19

20

¹HNMR (D₂O) δ ppm

δ 3.58 (s 4H)

δ 3.60 (s 8H)

δ 4.58 (s 4H)

δ 7.78 (s 2H)

δ 8.87 (s 2H)

【0080】

目的化合物13の八塩酸塩・三水和物を6.10g
(7.04×10^{-3} mol) 得た。

【実施例12】化合物13の合成

1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン5.

【0081】収率27%。融点247~248℃ (分
解)。

2g (0.026 mol) とイミダゾール-4-カルボ

キシアルデヒド12.0 (0.125 mol) をメタノ

【0082】

ール150mlに溶解し、実施例1と同様の方法により

元素分析値 C₂₆H₄₀N₁₂・8HCl・3H₂Oとして、

H

C

N

Cl

計算値(%) : 6.28 36.04 19.40 32.73

実測値(%) : 6.41 36.28 19.67 32.48

¹HNMR (D₂O) δ ppm

δ 2.19 (tt 4H)

δ 3.10 (s 8H)

δ 3.27 (s 8H)

δ 4.32 (s 8H)

δ 7.71 (s 4H)

δ 8.85 (s 4H)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G03C 7/42

7915-2H